

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

99P3457  
12 Offenlegungsschrift  
11 DE 3644746 A1

21 Aktenzeichen: P 36 44 746.3  
22 Anmeldetag: 30. 12. 86  
43 Offenlegungstag: 14. 7. 88

51 Int. Cl. 4:  
C 30 B 15/00  
C 30 B 15/30  
C 30 B 15/20  
C 30 B 15/24  
C 30 B 11/00  
C 30 B 11/04

Behörden-Vermerk

DE 3644746 A1

71 Anmelder:  
Hagen, Hans, Dr.-Ing., 8000 München, DE  
74 Vertreter:  
Walter, H., Pat.-Anw., 8000 München

72 Erfinder:  
Antrag auf Nichtnennung

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE 22 08 380 B2  
DE 33 23 896 A1  
DE 24 61 553  
GB 20 98 879 A  
US 43 79 021  
US 37 15 892

NL-Z: Journal of Crystal Growth 8, 1971, S.304-306;

54 Verfahren und Vorrichtung zum Züchten von Kristallen

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Züchten von Kristallen aus einer Schmelze, wobei die chemische Zusammensetzung der Schmelze kontinuierlich beeinflusst werden kann. Die Kristallschmelze wird durch Bewegen eines sie aufnehmenden Schmelztiegels homogenisiert und anschließend entlang der Kristallwachstumsfläche bewegt.

DE 3644746 A1

1. Verfahren zum Züchten von Kristallen, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Kristallschmelze durch Bewegungen eines sie aufnehmenden Schmelzti-  
gels homogenisiert wird, um anschließen entlang der Kristallwachstumsfläche bewegt zu werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß nur ein Teil der Kristallmasse ge-  
schmolzen und die Konzentration der individuellen  
Substanzen durch Materialzufuhr geregelt wird.
3. Vorrichtung zur Züchtung von Kristallen gemäß  
einem Verfahren nach Anspruch 1 oder anspruch 2,  
dadurch gekennzeichnet, daß einem Gehäuse mit  
einem Schmelztiigel zur Aufnahme der Kristall-  
schmelze interne und externe Heizelemente zuge-  
ordnet und im Maße der Materialzufuhr entlang  
der Grenzschicht zwischen Schmelze und erstar-  
rendem Kristall bewegbar sind.
4. Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß die Temperaturverteilung durch in-  
terne Heizelemente beeinflußbar ist.
5. Vorrichtung nach anspruch 3 oder Anspruch 4,  
dadurch gekennzeichnet, daß das Gehäuse einen  
Schmelzraum mit dem Schmelztiigel und einen da-  
von getrennten Heizraum aufweist, um unter-  
schiedliche Gaszustände zu ermöglichen.
6. Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß die Bewegungen der Schmelze durch  
Neigen des Schmelztiigels hervorgerufen werden.
7. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 3 – 6, da-  
durch gekennzeichnet, daß die Schmelze durch  
Schwingungen zu Wellenbewegungen im Schmelz-  
tiigel angeregt wird.
8. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 3 – 7, ge-  
kennzeichnet durch optische oder elektrische Son-  
den zur Messung der Schmelze.
9. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 3 – 8, da-  
durch gekennzeichnet, daß der Schmelztiigel einen  
rechteckigen Querschnitt hat.

## Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Züchten von Kristallen aus einer Schmelze, wobei die chemische Zusammensetzung der Schmelze kontinuierlich beeinflußt werden kann.

Mikroelektronik und Lasertechnologie benötigen große Einkristalle, die üblicherweise nach dem Bridgman- oder Czochalski-Verfahren gezogen werden. Bei diesen Verfahren wird die gesamte Kristallmasse erschmolzen und entweder von der Seite des Saatkristalls langsam abgekühlt, oder der Kristall an einem in der vertikalen Achse rotierenden Saatkristall langsam aus der Schmelze gezogen. Wegen der unterschiedlichen Verteilungskoeffizienten verschiedener Zusätze verändern sich allerdings die Konzentrationen der Substanzen in der Schmelze, weil manche Elemente leicht und andere schwer in das Kristallgitter eingebaut werden können. Dies führt zu einer kontinuierlichen Veränderung der Zusammensetzung der Schmelze und damit des wachsenden Kristalls.

Bei diesen Verfahren ist auch die Beeinflussung der Temperaturgradienten beschränkt, weil nur externe Wärmequellen am Schmelztiigel zur Verfügung stehen. Daraus ergeben sich Wachstumsbedingungen, die zu unbrauchbaren zentralen Kernen führen. Solche Kernbildungen ergeben sich aus konvexen Wachstumsfron-

ten, die durch radiale Temperaturgradienten hervorgerufen werden. Diese radialen Temperaturgradienten ergeben sich aus der radialen Wärmezufuhr von den Heizelementen und der axialen Wärmeableitung durch den wachsenden Kristall.

Aufgabe der Erfindung ist es, diese beschriebenen Beschränkungen und Wachstumsstörungen zu vermeiden.

Der Lösung der Aufgabe dienen ein Verfahren mit den Merkmalen der Patentansprüche 1 und 2 sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens mit den Merkmalen der Ansprüche 3 – 9.

Bei der Erfindung wird eine Veränderung der Mischungs-Konzentration im Kristall dadurch verhindert, daß der Schmelze kontinuierlich Materialmischungen zugeführt werden, die den Verteilungskoeffizienten der Zusätze angepaßt sind. Damit werden die Konzentrationen der verschiedenen Substanzen in der Schmelze konstant gehalten. Die Bildung von unbrauchbaren Kernen wird durch Wärmequellen innerhalb des Schmelztiigels verhindert. Diese Wärmequellen vermeiden radiale Temperaturgradienten und erlauben eine ebene Wachstumsfront. Durch Steuerung der internen und externen Heizelemente kann für beste Wachstumsbedingungen die Wachstumsfront kontinuierlich von konvex bis konkav verändert werden.

Zur Homogenisierung der Schmelze wird bei der Erfindung der Schmelztiigel bewegt und damit die Schmelze durch Gravitation oder Trägheit ständig an der Kristallwachstumsfläche entlang bewegt. Leichte Neigungen des Schmelztiigels führen z.B. zu Verlagerungen der Schmelze, während oszillatorische Querbewegungen stehende Wellen in der Schmelze hervorru-  
fen. Die Anzahl der Wellen innerhalb der Schmelze kann durch die Schwingungsfrequenz verändert werden. Diese Schmelzbewegungen sind vor allem bei rechteckigen Schmelztiigeln vorteilhaft.

Rechteckige Kristallquerschnitte sind für die Anwendungen in der Lasertechnologie von Vorteil, weil die Ausbeute an großen Kristallplatten wesentlich größer ist als bei den heute üblichen zylindrischen Kristallrohl-  
lingen.

Zusätzliche Vorteile des Verfahrens ergeben sich aus dem geringen Volumen der Schmelze: Die Reaktionsmöglichkeiten mit dem Schmelztiigel und der Energieverbrauch sind reduziert, weil nur ein Teil der Gesamtmasse auf Schmelztemperatur gebracht werden muß.

Im Besonderen soll bei der Erfindung nur ein geringer Teil der Kristallmasse im geschmolzenen Zustand gehalten sein und diese Schmelze wird durch gesteuerte oder geregelte Materialzufuhr entsprechend der Wachstumsrate kontinuierlich aufgefrischt. Die Schmelze wird durch die erfindungsgemäß vorgesehene Bewegung des Schmelztiigels homogenisiert. Interne Wärmequellen ermöglichen die Regelung der radialen und axialen Temperaturgradienten.

Im Folgenden wird ein Ausführungsbeispiel der Erfindung anhand der schematischen Darstellung in Fig. 1 beschrieben. Fig. 1 ist ein Längsschnitt durch eine erfindungsgemäße Kristallziehvorrichtung.

Die Vorrichtung besteht aus einem abgeschlossenen Schmelztiigel 1, der von externen Heizelementen 2 umgeben ist. Ein internes Heizelement 3 oberhalb der Schmelze 4 ist durch eine doppelwandige Rohrleitung 5 und über die Führungsstäbe 6 mit den externen Heizelementen 2 verbunden. Die Heizelemente 2 und 3 können so gemeinsam durch einen mechanischen Antrieb 7 entlang des Schmelztiigels 1 bewegt werden. Die Füh-

rungsstäbe 6 dienen gleichzeitig als elektrische Anschlußleitungen 8 für die Heizelemente 2 und 3. Die Lagerungen 9, die beispielsweise aus Graphit bestehen, erlauben unterschiedliche Gaszusammensetzungen innerhalb des Schmelztiegels 1 einerseits und im externen Heizvolumen 10 andererseits. Individuell regelbare Zusatzheizungen 11 und 12 sind unter- und oberhalb des Schmelztiegels angebracht. Eine doppelwandige Rohrleitung 13 dient zur Gaskühlung des Saatkristalls 14. Feinkörnige Kristalle mit unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen sind in separaten Behältern 15 oberhalb des Schmelztiegels 1 angebracht. Durch gesteuerte Ventile 16 können je nach Bedarf verschiedene Materialkombinationen an den internen Heizkörper 3 abgegeben werden, in welchem sie schmelzen. Kleine Öffnungsquerschnitte im Heizkörper 3 erlauben den Zugang der Kristallmischung in die Schmelze nur im flüssigen Zustand; so werden Wachstumsstörungen vermieden. Die Zieheinrichtung ist von gasdichtem Isoliermaterial 17 und leichtem Isoliermaterial 18 umgeben und in einen Vakuumbehälter 19 eingebaut. Dieser Behälter 19 ist kardanisch aufgehängt und kann um die Achse 20 geneigt oder in dieser Achse seitlich beschleunigt werden. Die Bewegung der Schmelze 4 kann durch Verlagerung der Drehachse 20 beliebig verändert werden. Elektrische Kontaktsonden 21 liefern Informationen über den Bewegungszustand sowie über die Schmelzhöhe. Diese können für entsprechende Rückkopplungen zu dem Höhenstand der Heizeinrichtungen 2 und 3, der Lage der Achse 20, sowie der Bewegungsart und -intensität der gesamten Vorrichtung benutzt werden. Der Bewegungszustand der Schmelze in Zusammenhang mit der Schwingungsfrequenz und -amplitude kann auch Informationen über die Viskosität und damit die Temperatur der Schmelze liefern.

Die Kristallzüchtung beginnt durch Erschmelzen eines beschränkten Volumens von feinkörnigen Kristallen oberhalb des Saatkristalls 14 mit Hilfe der Heizelemente 2, 3 und 11. Der gasgekühlte Saatkristall wird nur am oberen Ende angeschmolzen, von wo aus das Wachstum des Kristalls durch langsames abkühlen von der Seite des Saatkristalls fortschreitet. Während des Wachstums des Kristalls 22 wird das Schmelzvolumen 4 durch entsprechende Materialzuführung konstant gehalten und die Heizelemente 2 und 3 mit der Kristallwachstumsrate angehoben. Die Zusatzheizungen 11 und 12 werden je nach gewünschter Temperaturverteilung geregelt. Durch Bewegung der Apparatur wird die Schmelze homogenisiert und die Schmelze über der Kristallwachstumsfront bewegt. Ein Vakuumfenster 23 erlaubt die Beobachtung des Schmelzvorganges im Heizkörper 3 und an der Schmelzoberfläche 4. Die Temperaturverteilung wird über mehrere Thermoelemente gemessen und durch entsprechende Korrekturen der Heizleistungen im gewünschten Rahmen gehalten.

Während des gesamten Vorganges werden geringe Gaszusätze getrennt in den Schmelztiegel 1 und in das externe Heizvolumen 10 eingelassen und über das Vakuumssystem abgesaugt. Dadurch können separat oxydierende und reduzierende Bedingungen geschaffen werden. Für reduzierende Schmelzbedingungen und hohe Schmelztemperaturen sind Schmelztiegel beispielsweise aus Molybdän vorgesehen. Für oxydierende Schmelzen muß (teures) Iridium verwendet werden. Nachdem das Heizvolumen bevorzugt reduzierend betrieben wird, ist es bei dieser Anordnung möglich, Molybdäntiegel mit einer dünnen Iridiumschicht zu verwenden, die durch Elektrolyse oder dünne Folien auf-

tragen werden kann.

Die hauptsächlichen Vorteile der erfindungsgemäßen Ausführung im Vergleich zu bisher bekannten Lösungen bestehen aus:

1. Homogenisierung der Schmelze durch Bewegung des Schmelztiegels.
2. Anpassung der Konzentration in der Schmelze durch entsprechende Materialzuführungen.
3. Regelung der Temperaturverteilung durch interne Heizelemente.
4. Reduzierte Reaktionen mit dem Tiegel durch geringes Schmelzvolumen.
5. Reduzierter Energieverbrauch durch geringes Schmelzvolumen.
6. Verringerter Verschleiß der Heizelemente und Verwendbarkeit kostengünstiger Tiegelkombinationen durch separate Gaszusätze im Schmelz- und Heizraum.
7. Kontrolle des Schmelzzustandes über optische und elektrische Sonden.

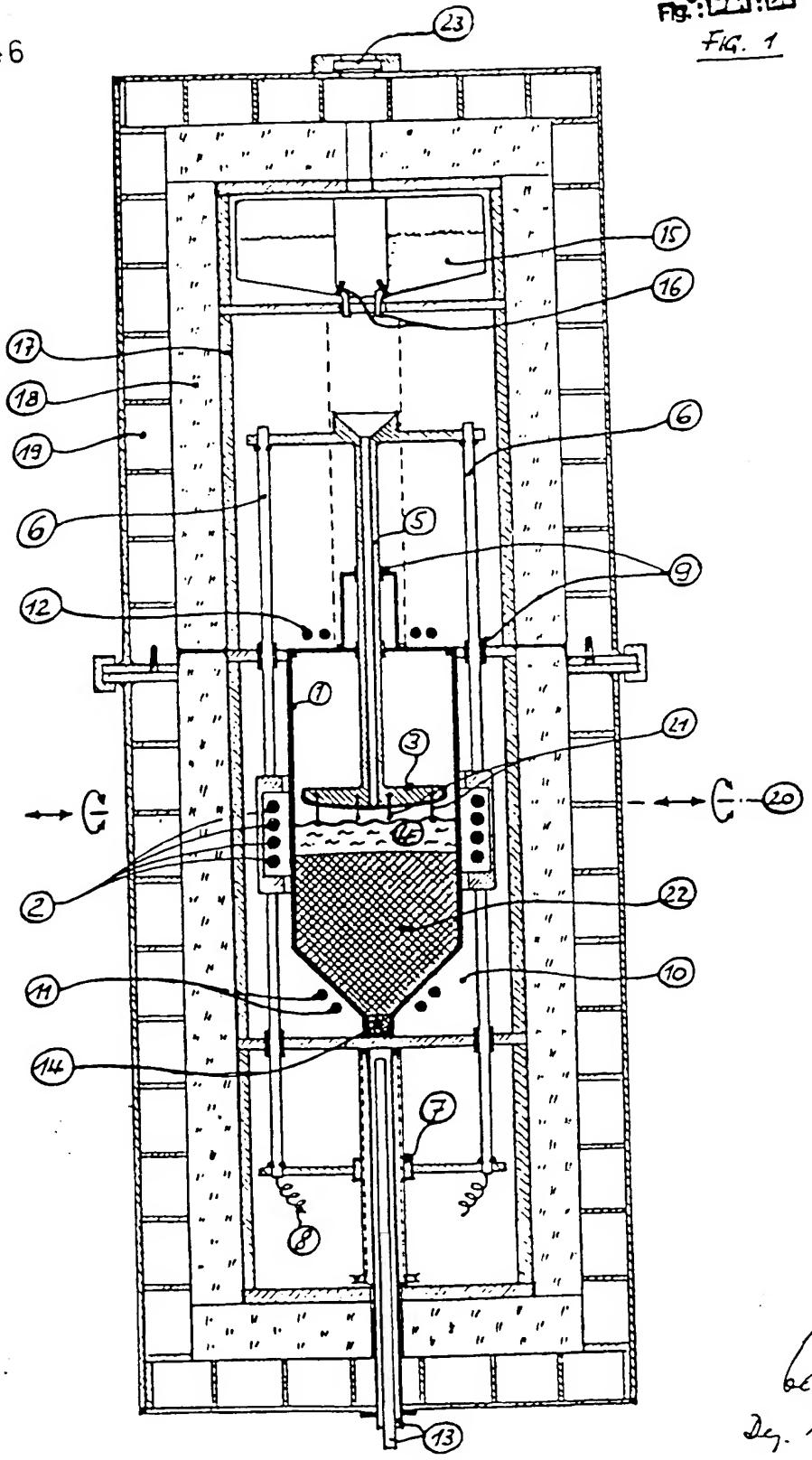
Obwohl nur das Beispiel von Fig. 1 im einzelnen beschrieben wurde, sollen Variationen wie z.B. induktive Heizungen den Umfang der Erfindung nicht beschränken.

DOCKET NO: GR 99 P 3457  
 SERIAL NO: \_\_\_\_\_  
 APPLICANT: Julius et al  
 LERNER AND GREENBERG P.A.  
 P.O. BOX 2480  
 HOLLYWOOD, FLORIDA 33022  
 TEL. (954) 925-1100

3644746

Nummer: 36 44 746  
 Int. Cl.<sup>4</sup>: C 30 B 15/00  
 Anmeldetag: 30. Dezember 1986  
 Offenlegungstag: 14. Juli 1988

FIG. 1  
 FIG. 1  
 9



602  
 Dec. 1986